

## 特許協力条約

No 10/649,868

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

|                              |   |          |                |
|------------------------------|---|----------|----------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号<br>FP-7270 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。 |          |                |
| 国際出願番号<br>PCT/JP02/01946     | 国際出願日<br>(日.月.年)                                    | 04.03.02 | 優先日<br>(日.月.年) |
| 出願人(氏名又は名称)<br>科学技術振興事業団     |   |          |                |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。 この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表 この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表 出願後に、この国際調査機関に提出された磁気ディスクによる配列表 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。4. 発明の名称は  出願人が提出したものと承認する。 次に示すように国際調査機関が作成した。5. 要約は  出願人が提出したものと承認する。 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。6. 要約書とともに公表される図は、  
第\_\_\_\_\_図とする。  出願人が示したとおりである。 なし 出願人は図を示さなかった。 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09K9/02, C07D307/58, G03C1/73 //  
C07D333/32, 277/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09K9/02, C07D333/32, 277/34, 307/58, G03C1/73

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN) CAPLUS(STN) REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリ** | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | JP 2001-49244 A(ミルク株式会社)2001.02.20<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)          | 1-9              |
| X               | JP 2001-48875 A(京セラ株式会社)2001.02.20<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)          | 1-9              |
| X               | JP 2000-321714 A(入江正浩)2000.11.24<br>特許請求の範囲 & US 2002/0034705 A1 | 1-9              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

|   |                               |         |
|---|-------------------------------|---------|
| 国際調査を完了した日<br>10.05.02  | 国際調査報告の発送日<br>28.05.02        |         |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号 100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官(権限のある職員)<br>藤原 浩子<br>印 | 4V 9155 |

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) 関連すると認められる文献 |   |                  |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X                   | JP 2000-256665 A(科学技術振興事業団)2000.09.19<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                        | 1-9              |
| X                   | JP 2000-256664 A(科学技術振興事業団)2000.09.19<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                        | 1-9              |
| P, X                | Katsunori SHIBATA et al,<br>'Chemistry Letters', Vol. 7, JULY 5, 2001, p. 618-619 | 1-9              |

Ser. 10/649,868

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256665

(P 2000-256665 A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.

C09K 9/02

// C07D333/18

333/24

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C09K 9/02

B 4C023

C07D333/18

333/24

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-64496

(22) 出願日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番地25-  
706号

(74) 代理人 100087675

弁理士 简井 知

F ターム(参考) 4C023 EA13

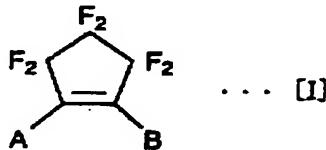
(54) 【発明の名称】光学活性フォトクロミック結晶材料

(57) 【要約】

【課題】 非線形光学素子等への応用が可能な新しいタイプのフォトクロミック結晶材料を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つの光学活性基が置換したジヘテロ5員環からなるヘテロアリール部をもつジヘテロアリールエテン系化合物、好ましくは下記の式[1]で表わされる化合物からなるフォトクロミック結晶材料。式[1]中、AおよびBはヘテロ5員環であり、これに少なくとも1つの光学活性基が置換している。

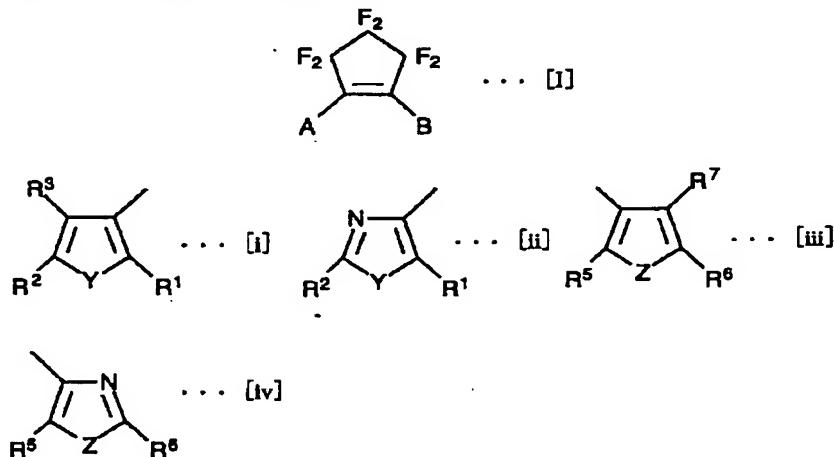
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 つの光学活性基が置換したジヘテロ 5 員環からなるヘテロアリール部をもつジヘテロアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック結晶材料。

【請求項 2】 該ヘテロ 5 員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、フラン環、セレン環。



(一般式[I]において、Aは置換基[i]または[ii]（置換基[i]および[ii]において、R'はアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とは互いに連結して置換されてもよい炭素環もしくは置換されていてもよい複素環を形成してもよい。Yは-O-、-S-または-NR'-（R'は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす）を表わし、Bは置換基[iii]または[iv]（置換基[iii]および[iv]において、R<sup>5</sup>はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはトリフルオロメチル基を表わし、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>とが互いに連結して置換されていてもよい炭素環もしくは置換されてもよい複素環を形成してもよい。Zは-O-、-S-または-NR'-（R'は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす）を表わし、上記R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>の少なくとも 1 つに光学活性基が含まれる。）

## 【発明の詳細な説明】

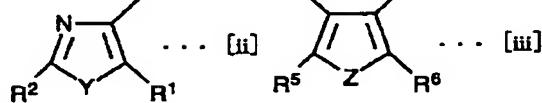
【0001】

ノフェン環のいずれかである請求項 1 記載のフォトクロミック結晶材料。

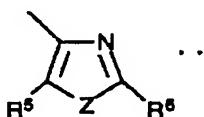
【請求項 3】 該ジヘテロアリールエテン系化合物が一般式[I]で表わされる請求項 1 または 2 に記載のフォトクロミック結晶材料。

【化 1】

... [I]



... [iv]



【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトクロミック材料に関し、特に、光学活性置換基をもつフォトクロミック結晶材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトクロミック材料とは、光の作用により色の異なる 2 つの異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料を言う。このフォトクロミック材料は、光照射により、色のみならず屈折率、誘電率、酸化／還元電位など様々な物性が可逆に変化することから、光機能材料としての応用が期待されている。これまでのフォトクロミック分子集合体は、いずれも媒体に溶解した状態（分子分散された状態）でしか機能を発揮できないため、固相状態で使用する場合は、高分子に分散する必要があった。高分子に分散した場合、媒体の剛直性のためフォトクロミック反応性が減少する、溶解性が制限されるため分散濃度を上げ高感度化することが困難である、副反応が起こりやすいなどの欠点があった。これらの欠点を克服するには、結晶状態においてもフォトクロミック反応する分子を開発することが必須である。安定に、結晶状態においてフォトクロミック反応する唯一の分子は、ジアリールペルフルオロシクロヘキセン誘導体である（M. Irie, T. Liskka, K. Uchida, M. Cryst. Liq. Cryst., 297 (1997) 81）。ジアリールペルフルオロシクロヘキセン結晶は、紫外光照射により着色し、可視光照射により元の状態へもどる。この着色状態は、非常に安定であり100度においても退色しない。

【0003】 フォトクロミック結晶材料には、光メモリあるいは光スイッチなど様々なオプトエレクトロニクス

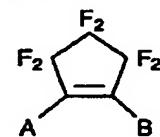
分野への応用がある。しかし、これまで、非線形光学素子等への応用が期待される光学活性置換基をもつフォトクロミック結晶材料は、報告されていない。

## 【0004】

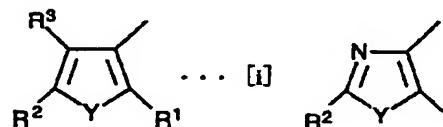
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、非線形光学素子等への応用が可能な新しいタイプのフォトクロミック結晶材料を提供することにある。

## 【0005】

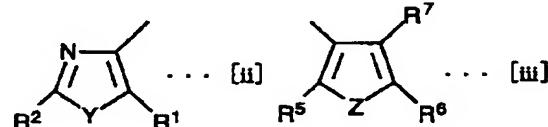
【課題を解決するための手段】本発明者は、ジヘテロアリールエテンに注目し、様々な置換位置、置換基を検討した結果、ヘテロアリール基に光学活性基を導入することにある。



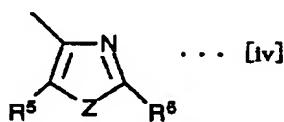
... [i]



... [ii]



... [iii]



... [iv]

【0007】(一般式[i]において、Aは置換基[i]または[ii] (置換基[i]および[ii]において、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>とは互いに連結して置換されてもよい炭素環もしくは置換されていてもよい複素環を形成してもよい。Yは-O-、-S-または-NR<sup>4</sup>- (R<sup>4</sup>は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす)を表わし、

【0008】Bは置換基[iii]または[iv] (置換基[iii]および[iv]において、R<sup>5</sup>はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはトリフルオロメチル基を表わし、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>とが互いに連結して置換されていてもよい炭素環もしくは置換されてもよい複素環を形成してもよい。Zは-O-、-S-または-NR<sup>4</sup>- (R<sup>4</sup>は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシク

とにより、結晶フォトクロミック反応性を維持したまま反転対称性をもたない結晶を得ることができるを見出し本発明を導き出した。すなわち本発明の要旨は、少なくとも一つの光学活性基をヘテロアリール部にもつジヘテロアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック結晶材料、好ましくは該ヘテロ5員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレノフェン環のいずれかであり、さらに好ましくは、該ジヘテロアリールエテン系化合物が一般式[I]で表わされるフォトクロミック結晶材料に関する。

## 【0006】

## 【化2】

ロアルキル基を表わす)を表わし、上記R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup>の少なくとも1つに光学活性基が含まれる。)

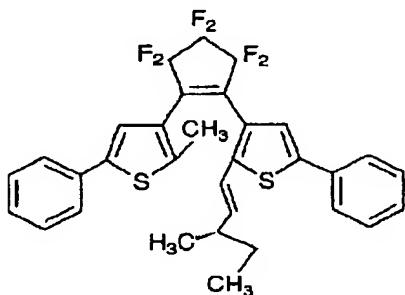
## 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。本発明は、少なくとも1つの光学活性基が置換したジヘテロ5員環からなるヘテロアリール部をもつジヘテロアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック結晶材料が、光反応により優先的に一つのジアステレオマー閉環着色体を生成すること、また、2次の非線形光学効果を与え、フォトクロミック反応によりその効果が減少することを見出したことに基づくものである。このような本発明のフォトクロミック材料を構成するジヘテロアリールエテン系化合物とは、一般に、図1に示すようなエテン構造に、2つのヘテロ5員環が結合した化合物を指称する。

【0010】ヘテロ5員環としては、ピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレノフェン環のいずれかが好ましく、これらのヘテロ5員環の2つからなるヘテロアリール部に少なくとも1つの光学活性基が置換したものを用いる。光学活性基としては特に制限はなく、よく知られているように、不斉炭素または分子不斉の存在によりキラリティーを有する基であればよいが、あまり嵩高いものは結晶形成の点から好ましくない。好ましい光学活性基としては、3-メチル-1-

ペンテン、2-アミノブチル、2-ペンチル（不斉炭素を有する基）、ビナフチル、ヘリセン（分子不斉を有する基）などが挙げられ、これらを直接に、またはエスチル、エーテル、アミド結合によりジヘテロアリールエテン系化合物のヘテロ5員環に結合させる。

【0011】また、エテン構造として好ましいのは図1の(a)に示すようなフッ素を含むものである。かくし



[II]

【0013】いずれもの結晶においても、閉環反応生成物に光誘起光学分割が見出され、また非線形光学効果を示し、その効果がフォトクロミック反応により変化した。すなわち、本発明のフォトクロミック結晶材料は非線形光学材料としての応用が期待されるのみならず、光誘起光学分割を行うことも可能である。

## 【0014】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

図2に示すルートに従い、光学活性基をもつジヘテロアリールエテン(S)-2aを以下のように合成した。

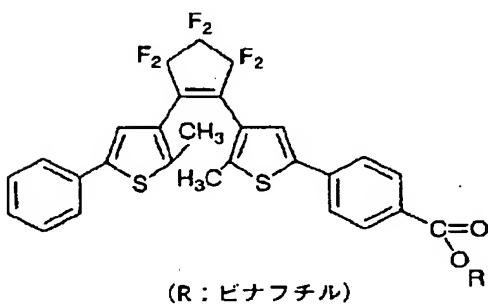
【0015】(イ) 1-(2-メチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)-2-(2-((3S)-1-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)-5-フェニルチオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンの合成： フラスコにマグネシウム粉末140mg (5.7mmol) を加えアルゴンガス気流下で無水テトラヒドロフラン50mlと(S)-(+)-2-メチルブチルプロマイド0.73mg (5.67mmol) を加えた。マグネシウム粉末が消えるまで室温で1時間ほど攪拌した後、1-(2-メチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)-2-(2-ホルミル-5-フェニルチオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン2.02g (3.78mmol) 加え、さらに1時間ほど攪拌した。水とエーテルを加えエーテル抽出を行い、有機層を分取した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を留去したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：クロロフォルム=1:1)によって精製した。 収量 560mg (0.92mmol)、収率 25%

【0016】(ロ) 1-(2-メチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)-2-(2-((3S)-3-メチ

て、本発明のフォトクロミック材料を構成するのに好ましいジヘテロアリールエテン系化合物は上述の一般式[I]で表わされるものであり、具体例として下記の化合物[II]、[III]などが挙げられる。

## 【0012】

## 【化3】



[III]

ルペナ-1-エン-1-イル)-5-フェニルチオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンの合成： フラスコに1-(2-メチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)-2-(2-((3S)-1-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)-5-フェニルチオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン210mg (0.35mmol)、DMSO10mlを加えて、170°Cで13時間加熱した。反応器を室温に戻し、蒸留水とエーテルを加えエーテル抽出を行った。有機層を分取し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥後、溶媒を留去した。薄層シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)により精製した。

収量 80mg (0.14mmol)、収率 38.8%

(s)-2a: m.p. 116.7-117.2°C;

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.62 (t, J=6.2 Hz, 3H), 0.78 (d, J=10 Hz, 3H), 1.10-1.23 (m, 2H), 1.78-1.92 (m, 1H), 1.94 (s, 3H), 5.85-5.99 (m, 2H), 7.21-7.65 (m, 12H);

UV/Vis (n-ヘキサン) : λ<sub>max</sub> (ε) = 288 (33000)

FABHRMS (m/z) : [M]<sup>+</sup> (C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>)として、589.1458 (理論値) ; 589.1443 (実測値)。

【0017】実施例2

実施例1で合成した化合物(S)-2aのヘキサン溶液へ紫外外光を照射したところ、87%の(S)-2aが閉環体へと変換した。閉環体は2つのジアステレオマー混合物であり((S,R,R)-2b)と(S,S,S)-2b)、光学分割は認められなかった。一方、(S)-2aの結晶へ紫外光を照射して、同様に閉環体を形成させ、その閉環体をHPLCにより分析したところ、1つのジアステレオマー(S,R,R)-2bのみが優先的に得られた。具体的には、97%の変換率において97%de、13%の変換率において95%deであった。

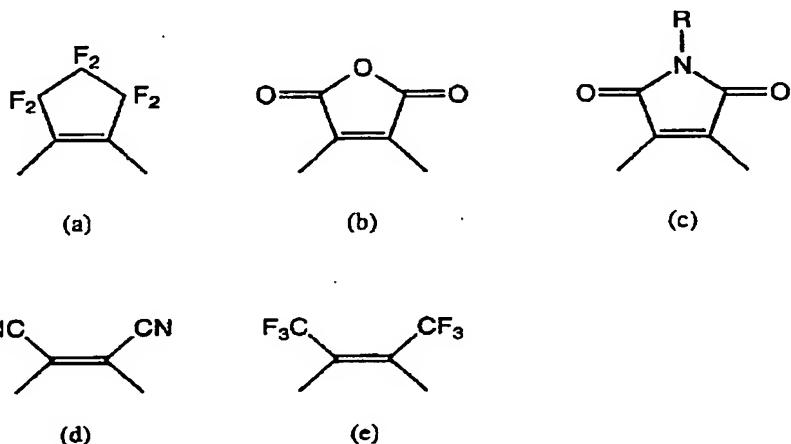
【0018】実施例3

(S)-2a結晶の2次非線形光学効果をパウダー法により調

べた。1064nmのYAGレーザーパルスを照射し、第2高調波532nm光の強度を、尿素粉末と比較した。尿素の約1/10程度の変換が認められた。この532nm光は、紫外光照射により認められなくなった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】



【図 2】

